

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

02

(11)Publication number : 09-048094

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/18
B32B 27/10
B42D 15/10
B65D 81/28
G08J 7/04
G08K 3/00
G08L101/00

(21)Application number : 07-266156

(71)Applicant : TOOTSUYA:KK

(22)Date of filing : 21.09.1995

(72)Inventor : NAITO SEIGO
NONAMI SEIJI

(30)Priority

Priority number : 07158784 Priority date : 02.06.1995 Priority country : JP

(54) ANTIBACTERIAL RAW MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable various applications as products, laminating materials or molding materials, and provide an excellent antibacterial action by laminating a given type of base element and an antibacterial covering layer which has a set thickness and contains a specific amount of inorganic antibacterial agent.

SOLUTION: This antibacterial raw material is constituted by laminating a paper or plastic base element subjected to surface treatment such as printing as necessary, and an antibacterial covering layer of 0.5-10 μ m in thickness formed by adding inorganic antibacterial agent of 0.4-3% to a base agent made of a natural or synthetic resin. The antibacterial covering layer is made into a layer by mixing the base agent with antibacterial agent sufficiently for uniform dispersion of the inorganic antibacterial agent. This antibacterial raw material is constituted by laminating the above antibacterial covering layer and a paper or plastic base element subjected to surface treatment such as printing if necessary.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48094

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/18			B 3 2 B 27/18	F
27/10			27/10	
B 4 2 D 15/10	5 0 1		B 4 2 D 15/10	5 0 1 A
B 6 5 D 81/28			B 6 5 D 81/28	C
C 0 8 J 7/04			C 0 8 J 7/04	Z
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-286156	(71) 出願人	000134305 株式会社トーツヤ 東京都豊島区東池袋1丁目37番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月21日	(72) 発明者	内藤 清剛 埼玉県戸田市笹目北町13-2 株式会社ト ーツヤ埼玉工場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-158784	(72) 発明者	野波 誠治 埼玉県戸田市笹目北町13-2 株式会社ト ーツヤ埼玉工場内
(32) 優先日	平7(1995)6月2日	(74) 代理人	弁理士 福田 武通 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 抗菌性素材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 各種印刷物、例えば、書籍、雑誌等の表紙及び表紙カバー、絵本の本文（内部頁）、各種紙バッグ等の袋状物、医薬品、化粧品等の包装用紙器、下敷き、ファイル、キャリングケース等の文具具、粘着ラベル、診療券、クレジットカード等のカード類、紙皿、紙コップ、紙製弁当箱等の食品用紙器、等のラミネート用材料として、或いは成形用材料として、或いは製品として用いられ、優れた抗菌性を有し、且つ透明性を維持する抗菌性素材の製造方法を提供する。

【解決手段】 必要に応じて印刷等の表面加工を施した紙製又はプラスチック製の基体と、天然或いは合成樹脂からなる基剤に無機系抗菌剤を0.4～3%含有させた厚さ0.5～10μmの抗菌性被覆層と、を積層させてなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必要に応じて印刷等の表面加工を施した紙製又はプラスチック製の基体と、天然或いは合成樹脂からなる基剤に無機系抗菌剤を0.4～3%含有させた厚さ0.5～10 μ mの抗菌性被覆層と、を積層させてなることを特徴とする抗菌性素材。

【請求項2】 天然或いは合成樹脂からなる基剤に無機系抗菌剤を0.4～3%含有させた抗菌性コーティング剤を用い、前記抗菌性コーティング剤を必要に応じて印刷等の加工を施した紙製又はプラスチック製の基体に塗布し、乾燥させて抗菌性コーティング剤層の厚さが0.5～10 μ mとなるようにしたことを特徴とする抗菌性素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、各種印刷物、例えば、書籍、雑誌等の表紙及び表紙カバー、絵本の本文（内部頁）、各種紙バッグ等の袋状物、医療品、化粧品等の包装用紙、下敷き、ファイル、キャリングケース等の文房具、粘着ラベル、診療券、クレジットカード等のカード類、紙皿、紙コップ、紙製弁当箱等の食品用紙、等のラミネート用材料として、或いは成形用材料として、或いは製品として用いられる抗菌性素材及びその製造方法に関するものであり、詳しくは優れた抗菌性を有し、且つ透明性を維持する抗菌性素材及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、出版、商業印刷業界において、各種印刷物の高級化指向に伴い、印刷用紙、印刷物、及び各種紙製品等に対してより優れた光沢、艶を備え、しかも用途適性としての耐摩耗性や透明性等を兼ね備えたものが強く要望されており、更には、衛生上の問題からこれらの印刷用紙、印刷物、及び各種紙製品の抗菌加工を施すことが商品価値を高める重要課題となっている。

【0003】従来、印刷物等にラミネートする抗菌剤を含有するラミネート用フィルムは、ポリプロピレン又はポリ塩化ビニルの熱可塑性樹脂等によって形成されたプラスチック製のフィルムの表面に、有機系抗菌剤を含有した抗菌性コーティング剤を塗布し、乾燥させて、製造している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記した有機系抗菌剤は溶解性及び透明性を有するため、各種樹脂からなるコーティング剤に溶けやすく、透明性の低下も殆どないが、多くの有機系抗菌剤は毒性を有しているものであり、使用中に溶出して効果が長期に継続しなかったり、耐熱性が低いため厚み6～50 μ mのフィルムに使用した場合、熱収縮が起きる等の問題点を有している。

【0005】そのため、近年では、無機系抗菌剤をフィ

ルム成形用樹脂中に混入し、これをフィルム状に押し出し成形しているものであるが、上記無機系抗菌剤は溶解性が殆どなく、多量に混入することにより透明性が損なわれるという問題があった。また、フィルム表面から無機系抗菌剤の一部が突出するため、ラミネート時に気泡を介在させたりする等、美観を損なう問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記に鑑み、鋭意検討の末、見出されたもので、必要に応じて印刷等の表面加工を施した紙製又はプラスチック製の基体と、天然或いは合成樹脂からなる基剤に無機系抗菌剤を0.4～3%含有させた厚さ0.5～10 μ mの抗菌性被覆層と、を積層させてなることを特徴とする抗菌性素材に関するものである。

【0007】前記本発明に用いる各材料について説明する。

【0008】「必要に応じて印刷等の加工を施した紙製又はプラスチック製の基体」とは、無処理の白紙、アート紙、コート紙、上質紙、片艶クラフト紙、晴クラフト紙、板紙、各種印刷を施した印刷紙、裏面に粘着剤層を形成した粘着加工紙、ホログラム加工紙、アルミ転写加工紙、セロファン等、塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PET）、ナイロン、ポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等の無処理の各種プラスチックフィルム、板状プラスチック成形体、各種印刷を施した印刷フィルム、裏面に粘着剤層を形成した粘着加工フィルム、ホログラム加工フィルム、アルミ転写加工フィルム、不織布、合成皮革、合成紙、発泡プラスチック材料、或いはこれらの定形サイズの各種シート等、を用いることができるが、特にこれらに限定するものではない。

【0009】「天然或いは合成樹脂からなる基剤」としては、特に限定するものではないが、例えばアクリル系、塩化ビニル-酢酸ビニル（塩酸ビ）系、硝化綿系、スチレン系、ポリエステル系、ウレタン系、塩化ビニリデン系、酢酸ビニル系、アクリル-塩酸ビ系、スチレン-アクリル系、アミノアルキド系、ポリオレフィン系等の一種又は二種以上を適宜に使用することができる。また、その乾燥方法（方式）についても特に限定するものではなく、適宜に所定の添加剤（光増感剤、光開始剤、硬化剤等）を配合して例えば紫外線硬化型樹脂組成物、放射線硬化型樹脂組成物、熱風乾燥型樹脂組成物等とすることができる。

【0010】「無機系抗菌剤」は、銀や亜鉛が持っている抗菌力を利用したもので、上記した基剤中に0.4～3%含有させるものであり、抗菌性リン酸カルシウム（リン酸カルシウムに銀や亜鉛等の抗菌性金属イオンを交換吸着させ、固定化したもの）、抗菌性ゼオライト（アルミナとシリカを原料とする多孔質合成ゼオライトのナトリウムイオンを抗菌性金属の銀、亜鉛のイオンで

置換したもの)、抗菌性シリカゲル(シリカゲルを単体とし、チオスルファト銀錯塩を担持させた後、その表面の一部或いは全部をテトラエトキシシランやテトラメトキシシラン等のコーティング材料で被覆したもの)等を用いることができるが、特にこれらに限定するものではない。尚、この無機系抗菌剤の添加量は実験、試作並びに抗菌性試験の結果、添加量0.4%よりも少ないと、十分な抗菌効果が表われないことが判明している。また、添加量を3%より多くした場合は、加工物の商品価値としての光沢、艶、透明性が損なわれてしまうので、添加量が重要なポイントとなる。より好ましくは0.6~2.5%である。

【0011】「抗菌性被覆層」は、既に説明した「基剤」と「無機系抗菌剤」とを十分に混合し、無機系抗菌剤を均一に分散させて層状としたものであり、前記「必要に応じて印刷等の加工を施した紙製又はプラスチック製の基体」と積層して「抗菌性素材」が構成される。この積層化方法としては、予め用意した「基体」の表面に抗菌性被覆層用の抗菌性コーティング剤をコーティングする方法と、基体用の樹脂組成物(前記「基剤」のみ)及び抗菌性被覆層用の抗菌性樹脂組成物を用い、これらを熱溶融させると共にフィルム状に押し出し成形し、「基体」と「抗菌性被覆層」とが一体状に積層した複層フィルム状とする方法(共押し出しによる成形)とがある。尚、コーティングにより抗菌性被覆層(この場合、抗菌性コーティング剤層)を形成する場合、その厚さが0.5~10 μ m(乾燥厚み)となるように、前記「基体」に、ロールコート、ロールグラビアコート、板グラビアコート、フレキシココート、メイヤーパー(ワイヤーパー)コート等の公知のコーティング装置で塗布する。塗布する面は、前記「基体」の表面側でも良いし、裏面側でも良く、或いは両面でも良い。また、この抗菌性被覆層の厚みが0.5 μ mより薄い場合は、前記無機系抗菌剤の含有量との関係で、十分な抗菌効果が表われない。また、10 μ mより厚い場合は、やはり前記無機系抗菌剤の含有量との関係で、透明性が損なわれてしまう。

【0012】前記本発明では、前記の各種の「基体」と、特定量の無機質抗菌剤を含有させた特定厚みの「抗菌性被覆層」とを積層して「抗菌性素材」を得るものであり、製品として、ラミネート用材料として、或いは成形用材料として種々の用途に適用することができる。製品としてそのまま適用される場合は、具体的には、各種印刷物、例えば、書籍、雑誌等の表紙、表紙カバー、絵本の本文(内部頁)、下敷(文房具)、カード類、粘着ラベル等を挙げることができる。この場合、「基体」として、それぞれ印刷された表紙、表紙カバー、下敷、カード等、粘着ラベル等が用いられ、作製された「抗菌性素材」自体が製品となる。成形用材料として適用される場合は、具体的には各種紙パック等の袋状物、医療品

化粧品等の包装用紙器、ファイル、キャリングケース等の文房具、紙皿、紙コップ、紙製弁当箱等の食品用紙器等を挙げることができる。この場合、「基体」として、それぞれ二次成形(加工)用素材が用いられ、作製された「抗菌性素材」が成形用材料となり、これを適宜に折曲等の二次成形(加工)を施して製品となる。ラミネート用材料として適用される場合は、具体的には前記と同様の用途を挙げることができる。この場合、「基体」として、通常は清肉の透明フィルム又はシートが用いられ、その裏面には接着剤層又は粘着剤層が設けられる(ヒートシール性を有する熱可塑性のフィルムが「基体」として用いられた場合にはこの接着剤層又は粘着剤層は必ずしも必要でない)。この「抗菌性素材」を、それぞれ印刷された表紙、表紙カバー、下敷、カード等、粘着ラベル等にラミネートするとそのまま製品となる。また、この「抗菌性素材」をそれぞれ二次成形(加工)用素材等にラミネートすると成形用素材となり、これを適宜に折曲等の二次成形(加工)を施して製品となる。

【0013】

【発明の実施の形態】

【実施形態1】 予め、紫外線硬化型樹脂組成物に抗菌性ゼオライト(商品名「ゼオミック」、粒径1~2 μ m、品川燃料社製)を0.1~5.0%添加した抗菌性コーティング剤を作製した。紫外線硬化型樹脂組成物の作製にあたっては、エポキシ樹脂(商品名「エポコート828」、シェル石油製)71.7部、アクリル酸2.83部、ハイドロキノン0.1部及びトリエチレンジアミン0.3部を還流管付四ツ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら、且つ攪拌しながら90~120℃の温度で15~20時間反応を行い、酸化した下となった時点で汲み出す。これをオリゴマーとする。このオリゴマー52.0部にモノマーとしてトリメチロールアクリレートアクリレート20.0部及び増粘剤としてペンゾインブチルエーテル4.0部を均一に混合して紫外線硬化型樹脂組成物を調製した。厚み12 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(商品名「ルミラーP025タイプ」、東レ社製)の片面に、前記抗菌性コーティング剤をリバースによるグラビアロールコート(200線/20 μ m斜線掘り)により塗布し、乾燥ゾーン(35℃、40℃、40℃)にて残存溶剤を蒸散させたのち、60m/分の速度で走行させながら2kWの高圧水銀ランプ3本により照射して硬化させ、抗菌性ラミネート用フィルムとしての加工物を得た。抗菌性被覆層の厚みは約2.0 μ mであった。

【0014】〈抗菌性試験1〉各試料(約50×50mm)に菌液0.5mlを滴下し、37℃で24時間培養した。その後、滅菌済みリン酸緩衝液にて菌を洗い出した。この洗い出した試験液中の生菌数を菌数測定用培地を用いて混濁平板法にて測定した。また対照として菌液のみの試験も同様に行った。尚、細菌は黄色ブドウ球

間培養)により生菌数を測定し、試料当りに換算した。

【0022】

【表3】

試料	生 菌 数 (試料当り)		
	M R S A		
	開始時**	6時間後**	24時間後**
実施例体1	2.1×10^4	4.5×10^4	80
比較例体1	2.1×10^4	3.0×10^4	6.9×10^4
対 照**	2.1×10^4	1.2×10^4	2.0×10^4

*1 菌浮游液: 1/10000 濃度NA培地含有リン酸緩衝液

*2 滴下した菌液の生菌数を測定し、試料1枚当りに換算した。

*3 保存温度: 35℃

*4 プラスチックシャーレ

【0023】〔実施形態3〕予め、紫外線硬化型樹脂組成物に抗菌性ゼオライト(商品名『ゼオミック』)を0.5%、1.0%含有させた抗菌性コーティング剤(2種)を作製した。表面にUVオフセット印刷を施した厚み500μmのポリ塩化ビニル(PVC)シートの印刷面に、前記抗菌性コーティング剤を2~3μm塗布し、乾燥して乾燥厚みが2μmの抗菌性コーティング剤層を形成した。

【0024】〈抗菌性試験3〉得られた抗菌性素材を実施例体2(抗菌性ゼオライト0.5%含有)、実施例体3(抗菌性ゼオライト1.0%含有)とし、抗菌性ゼオライトを用いなかった以外は上記と同様に作製した素材を比較例体2とした。各試料(50×50mm)に黄色ブドウ球菌の菌液0.5mlを滴下し、35℃で6時間培養した。その後、滅菌済みリン酸緩衝液にて菌を洗い出した。この洗い出した試験液中の生菌数を、菌数測定用培地を用いて混釈平板法にて測定した。尚、対照として菌液のみの試験を同様に行った。結果は表4に示した。

【0025】

【表4】

試 料	生 菌 数
	6 時 間 後
実施例体2	N D
実施例体3	N D
比較例体2	1.1×10^4
対 照	5.4×10^4

N D: 検出せず

【0026】〔実施形態4〕予め、紫外線硬化型樹脂組成物に抗菌性ゼオライト(商品名『ゼオミック』)を1.0%含有させた抗菌性コーティング剤を作製した。厚み15μmの無処理のポリ塩化ビニル(PVC)シートの表面に、前記抗菌性コーティング剤を塗布し、乾燥

して乾燥厚みが2μmの抗菌性コーティング剤層を形成した。

【0027】〈抗菌性試験4〉得られた抗菌性素材を実施例体4とし、抗菌性ゼオライトを用いなかった以外は上記と同様に作製した素材を比較例体3とした。各試料(50×50mm)に菌液(黄色ブドウ球菌、大腸菌)0.5mlを滴下し、37℃で24時間培養した。その後、滅菌済みリン酸緩衝液にて菌を洗い出した。この洗い出した試験液中の生菌数を、菌数測定用培地を用いて混釈平板法にて測定した。尚、対照として菌液のみの試験を同様に行った。結果は表5に示した。

【0028】

【表5】

試 料	生 菌 数	
	黄色ブドウ球菌	大 腸 菌
実施例体4	N D	N D
比較例体3	8.5×10^4	1.2×10^4
対 照	1.2×10^4	1.9×10^4

N D: 検出せず

【0029】〔実施形態5〕予め、ポリプロピレンに抗菌性リン酸カルシウムを1.25%含有させた抗菌性コーティング剤を作製した。上記抗菌性コーティング剤とポリプロピレンとをそれぞれ熱溶融させると共にフィルム状に押し出し成形して抗菌性コーティング剤層の厚さが2μm、総厚20μmの複層フィルム材を作製した。

【0030】〈抗菌性試験5〉得られた抗菌性素材を実施例体5とし、抗菌性ゼオライトを用いなかった以外は上記と同様に作製した素材を比較例体4とした。各試料(50×50mm)に菌液(MRSA、大腸菌、黄色ブドウ球菌)を滴下し、35℃で24時間培養した後の生菌数を測定した。結果は表6に示した。

【0031】

【表6】

試験菌**	生 菌 数 (試 料 当 た り)					
	M R S A		大 腸 菌		黄色ブドウ球菌	
	開始時**	24時間後**	開始時**	24時間後**	開始時**	24時間後**
実験株5	1.3×10^6	$<10^{**}$	3.5×10^6	$<10^{**}$	4.4×10^6	$<10^{**}$
比較株4	1.3×10^6	2.7×10^6	3.5×10^6	2.2×10^7	4.4×10^6	3.2×10^5
対 照**	1.3×10^6	4.1×10^6	3.5×10^6	2.9×10^7	4.4×10^6	7.7×10^6

* 1 菌浮遊液：1/10000 濃度NB培地含有リン酸緩衝液

* 2 滴下した菌液の生菌数を測定し、試料1枚当たりに換算した。

* 3 保存温度：35℃

* 4 本試験で用いた菌数測定法により菌が検出されなかったことを意味する。

* 5 試料に滴下した菌液と同量の菌液をプラスチックシャーレ内に保存した。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように本発明の抗菌性素材は、各種の基体と、特定量の無機質抗菌剤を含有させた特定厚みの抗菌性被覆層とを積層させてなるので、製品として、ラミネート用材料として、或いは成形用材料として種々の用途に適用することができ、何れの場合においても優れた抗菌性を付与することができ、しかも抗菌

性被覆層は高い透明性を有するので、商品価値を損なうことがない。特にその抗菌性は、無機系抗菌剤によるものであるから、毒性が低く、廃棄性にも優れ、しかもその効果が長期間継続するものとなる。また、本発明の抗菌性素材の製造方法は、通常の焼出し加工に準じて行うことができるので、新たな工程を追加するものではないので、実用的価値が高いものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08K 3/00

C08L 101/00

識別記号

KAA

庁内整理番号

FI

C08K 3/00

C08L 101/00

技術表示箇所

KAA